

RECEIVED
18 MAR 2004
WIPO PCT

10/539,507

PCT/JP03/14763

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月18日

出願番号
Application Number: 特願2002-367354
[ST. 10/C]: [JP2002-367354]

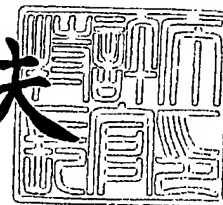
出願人
Applicant(s): 独立行政法人 科学技術振興機構
独立行政法人物質・材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3107679

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 A061P102

【提出日】 平成14年12月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/52

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市並木 2 - 2 0 9 - 1 0 1

 【氏名】 赤石 實

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市天久保 2 - 1 2 - 9 ルーブルマンション 2 0 1 号

 【氏名】 川村 啓吾

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

 【識別番号】 301023238

 【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【代理人】

 【識別番号】 100108671

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 048541

 【納付金額】 13,650円

【その他】 国等以外のすべての持ち分の割合 0 6 5 / 1 0 0

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 持分証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する。

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性ダイヤモンド複合焼結体とその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子径が 200 nm 以下である超微粒合成ダイヤモンド粉末の焼結体からなり、該焼結体は焼結助剤なしで焼結され、ダイヤモンド結晶と生成した微量の非ダイヤモンド炭素とからなる複合焼結体であり、ヴィカース硬さが 8.5 GPa 以上であることを特徴とする耐熱性ダイヤモンド複合焼結体。

【請求項 2】 平均粒子径が 200 nm 以下である合成ダイヤモンド粉末を Ta 又は Mo 製カプセルに封入し、該カプセルを超高圧合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の 2100℃ 以上の温度、7.7 GPa 以上の圧力下で加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することを特徴とする請求項 1 記載の耐熱性ダイヤモンド複合焼結体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性ダイヤモンド複合焼結体とその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、Co 等の金属を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体や炭酸塩を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体が通常の超高圧合成装置で製造されることが知られている（特許文献 1，2）。また、金属焼結助剤を全く使用しないで、アルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助剤に用いて、従来よりも高い圧力、温度条件下で焼結することにより、耐熱性に優れた高硬度ダイヤモンド焼結体を得る合成法が知られている（非特許文献 1）。しかしながら、これらの焼結体は、熔融炭酸塩の粘性が高いために、その粒子径は小さくても約 5 μm と比較的大きな粒子径に限定されている。

【0003】

本発明者らは、CO₂-H₂O 流体相の源となるシュウ酸二水和物を炭酸塩に添加した混合粉末を作製し、この混合粉末上に粒径幅 0～1 μm の天然ダイヤモンド粉

末を積層し、微粒ダイヤモンド焼結体を製造する方法を報告した（特許文献3，非特許文献2，3）が、その製造には2200℃以上の高温を必要とする。

【0004】

本発明者らは、同様な方法で、さらに微細なダイヤモンド粉末、例えば、粒径幅0～0.1μmのダイヤモンド粉末を焼結した例を報告した（非特許文献4）。しかし、ダイヤモンドの異常粒成長が起り、高硬度ダイヤモンド焼結体を製造することが出来なかった。

【0005】

最近、黒鉛からダイヤモンドへの直接変換反応により12～25GPa、2000～2500℃の条件で焼結助剤なしでダイヤモンド焼結体を合成する方法が発表され、透光性焼結体となると報告されている（非特許文献5）。

【0006】

【特許文献1】

特公昭52-12126号公報

【特許文献2】

特公平4-50270号公報

【特許文献3】

特開2002-187775号公報

【0007】

【非特許文献1】

Diamond and Related Mater., 5巻, 34-37ページ, Elsevier Science S.A, 1996年

【非特許文献2】

第41回高圧討論会講演要旨集, 108ページ, 日本高圧力学会, 2000年

【非特許文献3】

Proceedings of the 8th NIRIM International Symposium on Advanced Materials, 33-34ページ, 無機材質研究所, 2001年

【非特許文献4】

第42回高圧討論会講演要旨集, 89ページ, 日本高圧力学会, 2001年

【非特許文献5】

T. Irifune et al., 「Characterization of polycrystalline diamonds synthesized by direct conversion of graphite using multi anvil apparatus」, 6th High Pressure Mineral Physics Seminar, 28 August, 2002, Verbania, Italy

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

切削工具の分野での高性能工具としての使用は勿論、耐熱性が高く、従来は専ら単結晶が用いられていた超精密加工工具、さらには、宝飾品としても価値の高いダイヤモンド焼結体が求められている。特に、石油掘削用オイルビットや自動車用特殊部品の切削の高速化にともないダイヤモンド焼結体工具の耐熱性が求められている。

【0009】

従来、金属及び非金属を問わず焼結助剤を用いて、高硬度ダイヤモンド焼結体が、5.5 GPa～7.7 GPaの超高压条件下で高压高温焼結により製造されている。このような焼結助剤を用いるダイヤモンド焼結体の製造法では、焼結助剤に用いた物質が高压高温焼結後に焼結体中に固体として残留するため、ダイヤモンド粒子間の結合の割合が減少する。焼結助剤を全く含有しない理想的なダイヤモンド焼結体に比較して、それらの焼結体の硬さは低くなったり、焼結体中に残存する焼結助剤が、ダイヤモンドと化学反応したりして、焼結体の特性を低下させる原因となる。また、焼結助剤を全く含有しない焼結体の合成は大変高い圧力と温度が必要である。

【0010】

炭酸塩-C-O-H流体相からなる焼結助剤を用いて、粒径幅0～0.1 μm の天然ダイヤモンド粉末を焼結するとダイヤモンド粒子間に均質に炭酸塩が分布した高硬度微粒ダイヤモンド焼結体を7.7 GPa、1700℃以上の条件で容易に合成することが可能である（特願2002-030863号）。

【0011】

そこで、本発明者らは、炭酸塩を焼結助剤とする高硬度微粒ダイヤモンド焼結体の合成のコストの低減を目的に、平均粒径100 nmの水素終端処理した合成ダイヤモンド粉末を炭酸塩-C-O-H流体相からなる焼結助剤上に積層し、高压高温条

件下で処理して、ダイヤモンド焼結体の合成を試みた。回収試料は層状に割れて、途中まで炭酸塩は溶浸していたが、ダイヤモンド粉末中への炭酸塩-C-O-H流体相からなる焼結助剤の均質溶浸は実現できなかった。この理由を検討してみた結果、合成ダイヤモンド粉末が塑性変形し易いために、ダイヤモンド粉末粒子間の空隙が一部潰れてしまうため、熔融焼結助剤が均質溶浸しないとの結論に到達した。

【0012】

また、本発明者らは、焼結助剤を全く使用しない系において、粒径幅 0 ~ 0.1 μm の天然ダイヤモンド粉末を 7.7 Gpa、2300℃ の条件で 15 分間焼結処理を行った。その結果、粒径幅 0 ~ 0.1 μm の天然ダイヤモンド粉末からは高硬度ダイヤモンド焼結体を合成することは難しいことが明らかとなった。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、平均粒子径 200 nm 以下の合成ダイヤモンド粉末を出発物質に用い、炭酸塩等の焼結助剤を用いてダイヤモンド焼結体を製造している高圧高温条件と同等の製造条件で高圧高温焼結すると意外にも上記のような問題が発生しないことを見出し、焼結助剤を全く含有しない微細な粒子からなる耐熱性ダイヤモンド焼結体を合成することに成功した。

【0014】

しかも、この製造法で得られた焼結体には微量の非ダイヤモンド炭素が生成物として含有され、ダイヤモンド結晶と非ダイヤモンド炭素との複合焼結体となり、焼結体に電気伝導性が付与される。この非ダイヤモンド炭素は、出発物質のダイヤモンド粉末が一部黒鉛化することにより生成したものと推定される。その結果、電気伝導性が付与されることにより、放電加工が可能となる。また、従来のダイヤモンド焼結体に全くない輝きと光沢有する。

【0015】

すなわち、本発明は、(1) 平均粒子径が 200 nm 以下である超微粒合成ダイヤモンド粉末の焼結体からなり、該焼結体は焼結助剤なしで焼結され、ダイヤモンド結晶と生成した微量の非ダイヤモンド炭素とからなる複合焼結体であり、ヴ

ィカース硬さが85 GPa以上であることを特徴とする耐熱性ダイヤモンド複合焼結体、である。

【0016】

また、本発明は、(2) 平均粒子径が200 nm以下である合成ダイヤモンド粉末をTa又はMo製カプセルに封入し、該カプセルを超高圧合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の2100℃以上の温度、7.7 GPa以上の圧力下で加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することを特徴とする上記(1)の耐熱性ダイヤモンド複合焼結体の製造法、である。

【0017】

ダイヤモンド粉末の粒子径を略同じで比較した場合、合成ダイヤモンド粉末は、天然ダイヤモンド粉末に比較し、塑性変形し易い粉末である。出発ダイヤモンド粉末の粒子径の分布が少ない粉末は、分布の大きな粉末に比較し、粒子間の空隙の大きさの分布が少ないと考えられる。そこで、ダイヤモンド粉末の粒子径が略一定でかつ平均粒子径の可能な限り小さい合成ダイヤモンド粉末を出発物質に使用すれば、ダイヤモンド粒子は容易に塑性変形し、小さいダイヤモンド粒子が固有に持っている大きな表面エネルギーを駆動力にして、焼結助剤を全く使用しなくても耐熱性ダイヤモンド複合焼結体が合成されることが考えられる。

【0018】

平均粒子径が200 nmを超えて大きい合成ダイヤモンド粉末を用いるとダイヤモンド粒子の粒径が大きくなるにつれて、粒子の表面エネルギーが小さくなりダイヤモンド焼結体の合成が困難となる。

【0019】

本発明のダイヤモンド焼結体は、優れた耐熱性と耐摩耗性を有し、高硬度であり、例えば、高Si-Al合金等の難削材料の仕上げ切削、金属・合金の超精密加工、線引きダイス等に適用した場合、優れた切削性能や線引き性能を発揮する。さらには、石油掘削用オイルビットや自動車用特殊部品的高速切削に適する十分な耐熱性を有する。また、非ダイヤモンド炭素からなる生成物が複合されて焼結体に電気伝導性が付与されているので、焼結体の切断加工に放電加工が適用可能になり、加工コストの低減を図ることが可能となる。さらに、放電加工に加え

て、レーザー加工、研削及び研磨加工によって様々な形状を付与することが可能な焼結体であるので、従来のダイヤモンド焼結体にはない輝きと光沢有する宝飾用ブラックダイヤモンドとして利用が期待される。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明のダイヤモンド焼結体の製造法には、合成超微粒ダイヤモンド粉末を出発物質として用いる。図1は、本発明の製造法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための焼結体合成用カプセルにダイヤモンド粉末を充填した状態の一例を示す断面図である。

【0021】

図1に示すように、円筒状のTa製カプセル3の底にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤4Aを置き、Ta又はMo箔1Aを介してダイヤモンド粉末2Aを加圧充填する。Ta又はMo箔は、所望の厚さの焼結体を合成するためのダイヤモンド粉末どうしの分離、黒鉛とダイヤモンド粉末の分離、圧力媒体の侵入防止、流体相のシール等のために用いている。このダイヤモンド粉末2A上にTa又はMo箔1Bを配置する。同様な方法により、さらに3層のダイヤモンド粉末2B、2C、2DをTa又はMo箔1C、1Dを介在させて充填した後にTa又はMo箔1Eを配置し、その上にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤4Bを配置する。

【0022】

このカプセルを圧力媒体中に収容し、ベルト型超高压合成装置などの静的圧縮法による超高压装置を用いて、室温条件下で7.7GPa以上まで加圧し、同圧力条件下で2100℃以上の所定の温度まで加熱して、焼結を行う。圧力が7.7GPa未満では、2100℃以上の温度でも所望の耐熱性焼結体が得られない。また、焼結温度が2100℃未満では、7.7GPa以上の圧力でも所望の耐熱性焼結体が得られない。温度、圧力は必要以上に高くしてもエネルギー効率を悪くするだけであるから、装置の対応限度も考慮して必要最小限度とすることが望ましい。

【0023】

平均粒子径が200nm以下である合成ダイヤモンド粉末は、粒子径の大きな合成ダイヤモンド粉末を粉碎後分級によって得られた粉末であり、測定法はマイクロトラックUPA粒度測定器による測定値である。このような測定法は公知である（例えば、特開2002-35636号公報参照）。このような合成ダイヤモンド粉末は、市販品として入手できる（例えば、東名ダイヤモンド社製商品名MD200（平均粒子径200nm）、MD100（平均粒子径100nm））。

【0024】

【実施例】

以下、本発明のダイヤモンド焼結体の製造法を実施例に基づいて具体的に説明する。

（実施例1）

市販の平均粒子径100nmの合成ダイヤモンド粉末を出発物質として用意した。肉厚0.8mm、外径11.6mmの円筒状Ta製カプセルの底にカプセルの変形抑制用の2.6mm厚の黒鉛製円盤を置き、Ta箔を介してダイヤモンド粉末250mgを層状に100MPaの圧力で充填した。このダイヤモンド粉末上にTa箔を置き、Ta箔の上には、カプセルの変形を抑制するために、2.6mm厚の黒鉛製円盤を配置した。カプセルを加圧成形後に上部の余分の黒鉛を削り落とした。

【0025】

次に、カプセルをNaCl-10%ZrO₂の圧力媒体中に充填し、ベルト型超高压合成装置を用いて、7.7GPa、2200℃の条件で30分間焼結した後、合成装置よりカプセルを取り出した。

焼結体の表面に形成されたTaC等をフッ化水素酸-硝酸溶液で処理して除去し、焼結体の上下面を平面にするため、ダイヤモンドホイールで研削した。研削抵抗の高い焼結体であり、研削後の焼結体のヴィカース硬さの平均値は90GPa以上であった。

【0026】

この焼結体の耐熱性を評価するため、真空中、1200℃で30分間処理した。処理後のヴィカース硬さは処理前と全く変わらなかった。図2に、得られた焼結体のX線回折図形を示す。図2(a)は、熱処理前、図2(b)は、1200℃、3

0 分間真空中熱処理後である。図 2 (a) に示す結果から明らかなように、非ダイヤモンド炭素の回折線の位置は、黒鉛の (002) の回折線より高角側の $d = 3.26 \sim 3.19$ の位置に幅広い回折線として観測され、ダイヤモンドと非常に僅かな非ダイヤモンド炭素 (図中●で示した) が確認されるが、図 2 (b) の結果から明らかなように、この回折線の位置も強度も全く変化は認められず、非ダイヤモンド炭素の量は熱処理後も全く変化していない。図 3 に示すように、焼結体の破面の電子顕微鏡による組織観察の結果、平均粒子径 80 nm と微細粒子からなる焼結体であることが明らかとなった。

【0027】

(比較例 1)

焼結温度を 2000℃とした他は、実施例 1 と同じ方法で焼結した。得られた焼結体は研削抵抗が低く、ヴィカース硬さの平均は、50 GPa であった。

【0028】

(実施例 2)

平均粒子径 200 nm の合成ダイヤモンド粉末を出発物質とし、焼結温度を 2300℃とした他は、実施例 1 と同じ方法で焼結した。得られた焼結体は研削抵抗が極めて高く、ヴィカース硬さの平均は、85 GPa 以上と非常に高硬度であった。

【0029】

(比較例 2)

平均粒子径 300 nm の合成ダイヤモンド粉末を出発物質とした他は、実施例 2 と同じ方法で焼結した。得られた焼結体は層状割れが認められ、その研削抵抗は、実施例 2 の焼結体に比較し、著しく低いものであった。平均粒子径を大きくすると高硬度ダイヤモンド焼結体を合成することは難しい。

【0030】

【発明の効果】

本発明の製造法により合成される耐熱性ダイヤモンド複合焼結体は、切削工具の分野での高性能工具、耐熱性の要求されるオイルビット等の工業用用途ばかりでなく、ダイヤモンド固有の高い屈折率を持っていることはもちろんであるが、

焼結助剤なしのダイヤモンド焼結体独特の輝きを持っていることや、大型焼結体を製造することが容易であることから、宝飾用の用途としての新たな用途が期待される。

本発明の製造法は、炭酸塩を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体と同等の圧力・温度条件での製造が可能であるため、大型焼結体の製造が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の製造法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための焼結体合成用カプセルにダイヤモンド粉末を充填した状態の一例を概念的に示す断面図である。

【図 2】

図 2 は、実施例 1 で得られた焼結体の X 線回折図形 ((a) は熱処理前、(b) は熱処理後) である。

【図 3】

図 3 は、実施例 1 で得られた焼結体の破面の図面代用電子顕微鏡組織写真である。

【符号の説明】

1 A, 1 B, 1 C, 1 D, 1 E Ta 又は Mo 箔

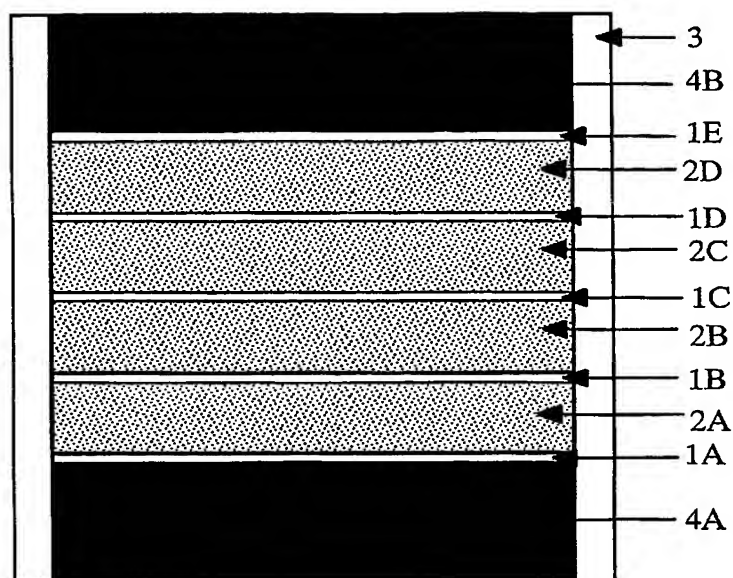
2 A, 2 B, 2 C, 2 D ダイヤモンド粉末

3 Ta 又は Mo 製カプセル

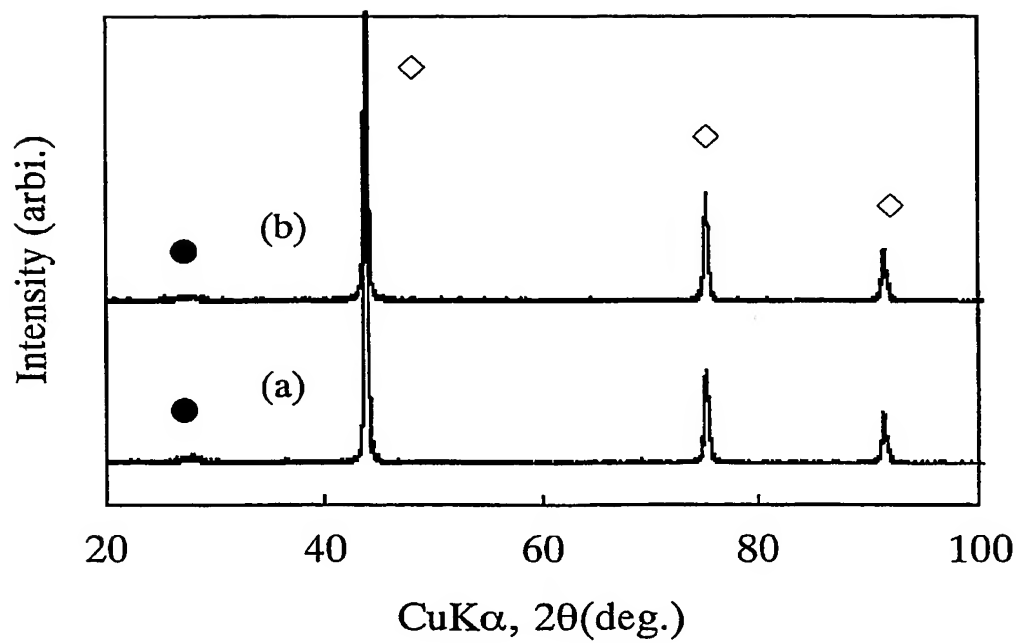
4 A, 4 B 黒鉛製円盤

【書類名】 図面

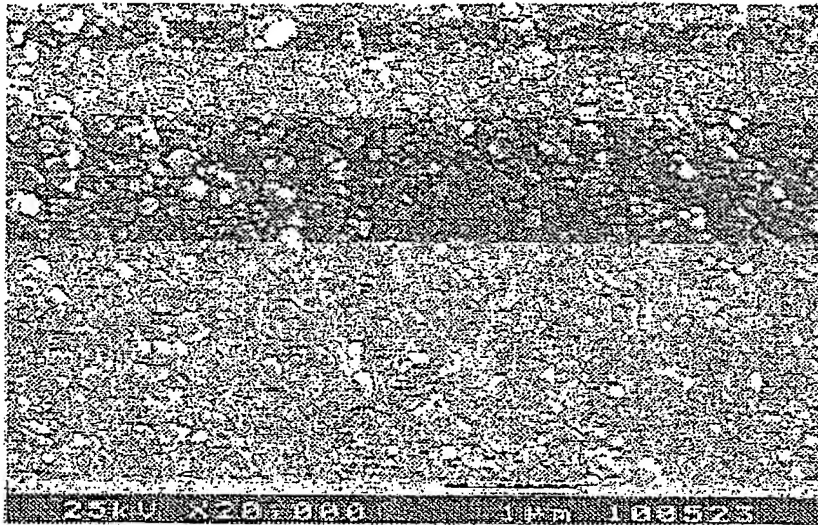
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 切削工具の分野での高性能工具としての使用は勿論、耐熱性が高く、従来は専ら単結晶が用いられていた超精密加工工具として、さらには、宝飾品としても価値の高いダイヤモンド焼結体が求められている。特に、石油掘削用オイルビットや自動車用特殊部品の切削の高速化にともないダイヤモンド焼結体工具の耐熱性が求められている。

【構成】 平均粒子径が200nm以下である超微粒合成ダイヤモンド粉末の焼結体からなり、該焼結体は焼結助剤なしで焼結され、ダイヤモンド結晶と生成した微量の非ダイヤモンド炭素とからなる複合焼結体であり、ヴィカース硬さが85GPa以上である耐熱性ダイヤモンド複合焼結体。平均粒子径が200nm以下である合成ダイヤモンド粉末をTa又はMo製カプセルに封入し、該カプセルを超高圧合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の2100℃以上の温度、7.7GPa以上の圧力下で加熱加圧することにより製造する。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-367354
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2002-367354

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏名

科学技術振興事業団

特願 2002-367354

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

2001年 4月 2日

新規登録

茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行政法人物質・材料研究機構

特願 2002-367354

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

2003年10月 1日
新規登録
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
独立行政法人 科学技術振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.